

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: 88402093.4

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 L 33/12**

//(C08L33/12,33:08,27:16)

⑳ Date de dépôt: 11.08.88

③① Priorité: 04.09.87 FR 8712295

④③ Date de publication de la demande:
08.03.89 Bulletin 89/10

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **NORSOLOR S.A.**
Tour Aurore Place des Reflets
F-92080 Paris la Defense Cédex 5 (FR)

⑦② Inventeur: **Robinet, Jean-Claude**
99, rue Jean-Biondi
F-60260 Lamorlaye (FR)

⑦④ Mandataire: **Dubost, Thierry**
c/o NORSOLOR Service Propriété Industrielle B.P. 57
F-62670 Mazingarbe (FR)

⑤④ Composition polymère à haute résistance au choc.

⑤⑦ Composition polymère à haute résistance au choc comprenant (A) au moins un polymère à base de méthacrylate de méthyle et (B) au moins un latex élastomère.

Elle comprend en outre (C) au moins un polymère à base de fluorure de vinyldène, le rapport en poids (B)/(A) étant compris entre 0,1 et 0,5 et le rapport en poids (C)/(A) étant compris entre 0,1 et 0,45.

Application à l'obtention d'articles façonnés transparents.

EP 0 306 385 A1

Description

COMPOSITION POLYMERE A HAUTE RESISTANCE AU CHOC.

Des compositions polymères comprenant une proportion majoritaire en poids d'un polymère de fluorovinylidène ou d'un copolymère de fluorovinylidène et d'une quantité notable de tétrafluoroéthylène d'une part et une proportion minoritaire en poids d'un polymère de méthacrylate de méthyle d'autre part sont déjà connues notamment par les brevets EP-A-093.038 et EP-A-101.048. Il est également connu par le brevet FR-A-2.104.545 de postpolymériser jusqu'à 150 parties en poids de méthacrylate de méthyle avec 100 parties en poids d'un fluorure de polyvinylidène obtenu par polymérisation en suspension, en vue d'obtenir des films possédant d'excellentes propriétés électriques.

Par ailleurs les plaques à base de polyméthacrylate de méthyle sont déjà bien connues et ont trouvé des applications extrêmement variées, notamment dans les domaines où l'on utilisait jusque là des plaques de verre, en raison de leur transparence, de leur légèreté et de leur prix de revient. Toutefois il est également bien connu que ces plaques présentent : - une résistance au choc inférieure à celle du verre de sécurité et d'autres matériaux polymères tels que le polycarbonate. - une inflammabilité et une résistance au tir de balle inférieures à celle du polycarbonate.

Le problème que la présente invention s'est attaché à résoudre consiste à mettre au point des matériaux pour la fabrication de plaques coulées de propriétés améliorées, notamment en faibles épaisseurs.

Un premier objet de la présente invention consiste en une composition polymère à haute résistance au choc comprenant (A) au moins un polymère à base de méthacrylate de méthyle et (B) au moins un latex élastomère, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre (C) au moins un polymère à base de fluorure de vinylidène, en ce que le rapport en poids (B)/(A) est compris entre 0,1 et 0,5 et en ce que le rapport en poids (C)/(A) est compris entre 0,1 et 0,45.

Par polymère (A) à base de méthacrylate de méthyle au sens de la présente invention on entend aussi bien les homopolymères à base de ce monomère que les copolymères comportant de faibles proportions, par exemple jusqu'à 15 % en poids, de comonomère(s) copolymérisable(s) avec lui, obtenus aussi bien par polymérisation en masse que par polymérisation en suspension ou en émulsion.

Par polymère (C) à base de fluorovinylidène au sens de la présente invention on entend aussi bien les homopolymères à base de ce monomère que les copolymères comportant de faibles proportions (par exemple inférieures à environ 5 % en moles) de comonomère(s) copolymérisable(s) avec lui, tels que le tétrafluoroéthylène.

Par latex élastomère (B) au sens de la présente invention, on entend un produit obtenu par polymérisation séquentielle en émulsion, n milieu aqueux, d'essentiellement au moins un monomère "mou" choisi parmi le butadiène et ses dérivés et les

acrylates d'alkyle ou d'aralkyle et d'au moins un monomère "dur" choisi parmi les méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone, le styrène, les styrènes substitués, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile. Le cas échéant la polymérisation de ce monomère pourra être effectuée en présence d'autres monomères copolymérisables à insaturation éthylénique et/ou en présence de monomères de réticulation et/ou de greffage. La fabrication de tels latex, utilisés pour le renforcement au choc de matrices thermoplastiques, est bien connue de l'homme de l'art. On sait notamment qu'en modifiant les conditions de fabrication de ces latex on peut agir sur leur morphologie et, par voie de conséquence, sur leur aptitude à améliorer la résistance au choc et sur leur aptitude à maintenir les propriétés optiques de la matrice à renforcer.

Les différentes morphologies de latex élastomères connues à ce jour pourront être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. En particulier on pourra utiliser un latex de morphologie "moudur" dont la première phase élastomère de coeur est notamment un poly(acrylate d'alkyle) et dont la phase thermoplastique rigide finale (ou couche externe) est notamment un poly(méthacrylate d'alkyle), tel que décrit dans le brevet FR-A-2.092.389. On pourra aussi utiliser un latex de morphologie "dur-mou-dur", dont la première phase, non élastomère, est polymérisée à partir des monomères constituant la matrice thermoplastique à renforcer, dont la phase élastomère intermédiaire est notamment un copolymère acrylate d'alkyle-styrène, et dont la phase finale contient les mêmes monomères que la matrice rigide (A), tel que décrit dans le brevet FR-A-2.159.822 ; dans ce cas il est avantageux que la phase polymère constituant le noyau dur ne soit pas réticulée. Par exemple le noyau dur pourra être constitué de 35 à 80 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 65 à 20 % en poids d'acrylate de butyle, et la phase intermédiaire constituée de 80 à 95 % d'acrylate de butyle et de 5 à 20 % en poids de styrène. D'autres morphologies utilisables sont celles, plus complexes, décrites dans les brevets US-A-4.052.525 et FR-A-2.446.296.

Pour résumer on peut dire que le latex élastomère (B) est constitué de particules comportant au moins une couche élastomérique obtenue à partir de monomères "mous" et une couche de compatibilisation avec la matrice (A), obtenue à partir de monomères "durs". Un cas particulier est représenté par des particules dont la morphologie comporte un noyau de monomères "durs", une couche intermédiaire de monomères "mous" et une couche de surface de monomères "durs". De manière générale le latex (B) se présente donc sous forme d'un interpolymère composite multi-couches, dont les particules ont un diamètre moyen compris entre 40 et 500 nm.

Un second objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication d'une composition

polymère telle que décrite précédemment, caractérisé en ce que dans une première étape on mélange le polymère (A) et le latex (B) à une température comprise entre 170° et 240°C, puis dans une seconde étape on ajoute et on mélange efficacement le polymère (C) à une température comprise entre 170° et 220°C. La première étape du procédé selon l'invention peut être mise en oeuvre par exemple dans un mélangeur à cylindres on bien dans une extrudeuse monovis.

Un troisième objet de la présente invention concerne des articles façonnés comprenant au moins un matériau obtenu à partir d'une composition polymère telle que décrite précédemment. Les articles façonnés selon l'invention peuvent se présenter notamment sous forme de plaques d'épaisseur comprise par exemple entre 1 et 8 mm. Lorsque le latex (B) comprend un noyau dur constitué de 35 à 80% en poids de méthacrylate de méthyle et de 65 à 20% en poids d'acrylate de butyle, et lorsque la phase intermédiaire est constituée de 80 à 95% d'acrylate de butyle et de 5 à 20% en poids de styrène, les articles façonnés selon l'invention posséderont en outre la caractéristique avantageuse d'être transparents. Les articles façonnés selon l'invention peuvent également se présenter sous forme d'un matériau multi-couche associant une plaque telle que décrite ci-dessus à une plaque de polyméthacrylate de méthyle standard.

Les exemples ci-après ont pour objet d'illustrer l'invention sans intention limitative.

EXEMPLE 1 (comparatif)

On considère un polymère résistant au choc commercialisé par la société ROHM & HAAS sous la marque OROGLASS DR 100 et constitué approximativement de 60% en poids de polyméthacrylate de méthyle et de 40% en poids de latex élastomère dont les particules ont un diamètre moyen de 300 nm. La résistance au choc Izod de ce polymère, mesurée selon la norme NFT 51-911, est :

Izod entaillé (épaisseur 6 mm) : 46 J/m
Izod non entaillé (épaisseur 3 mm) : 560 J/m

Sa résistance au choc multiaxial, déterminée à 23°C conformément à la norme DIN 53.443 sur un échantillon d'épaisseur 1,75 mm, est égale à 1,7 J.

EXEMPLE 2

A 80 parties en poids du polymère de l'exemple 1 on incorpore 20 parties en poids de polyfluorure de vinylidène commercialisé par la société SOLVAY sous la dénomination SOLEF 2008 en opérant sur une extrudeuse monovis ANDOUARD B 40-20D, vis RB 30, équipée d'une filière à bande. La résistance au choc Izod de l'alliage obtenu, mesurée selon la norme NFT 51-911, est :

Izod entaillé (épaisseur 6 mm) : 57 J/m
Izod non entaillé (épaisseur 3 mm) : 950 J/m

Sa résistance au choc multiaxial, déterminée comme l'exemple précédent, est égale à 4,8 J.

EXEMPLE 3

En reproduisant les conditions de l'exemple 2, on prépare un alliage constitué de 90 parties en poids du polymère OROGLASS DR 100 et de 10 parties en poids du polymère SOLEF 2008. Cet alliage présente une résistance au choc multiaxial, déterminée comme aux exemples précédents égale à 3,8 J.

Revendications

1. Composition polymère à haute résistance au choc comprenant (A) au moins un polymère à base de méthacrylate de méthyle et (B) au moins un latex élastomère, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre (C) au moins un polymère à base de fluorure de vinylidène, en ce que le rapport en poids (B)/(A) est compris entre 0,1 et 0,5 et en ce que le rapport en poids (C)/(A) est compris entre 0,1 et 0,45.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le latex (B) est constitué de particules comportant au moins une couche élastomérique obtenue à partir de monomères mous et une couche de compatibilisation avec le polymère (A), obtenue à partir de monomères durs.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que les particules du latex (B) comportent une première phase non élastomère, une phase élastomère intermédiaire et une phase finale contenant les mêmes monomères que le polymère (A).

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le diamètre moyen des particules est compris entre 40 et 500 nm.

5. Composition selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisée en ce que la première phase non élastomère est constituée de 65 à 20 % en poids d'acrylate de butyle et de 35 à 80 % en poids de méthacrylate de méthyle, et la phase élastomère intermédiaire est constituée de 80 à 95 % en poids d'acrylate de butyle et de 5 à 20 % en poids de styrène.

6. Composition selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisée en ce que la première phase non élastomère n'est pas réticulée.

7. Procédé de fabrication d'une composition polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans une première étape on mélange le polymère (A) et le latex (B) à une température comprise entre 170°C et 240°C, puis dans une seconde étape on ajoute et on mélange efficacement (C) à une température comprise entre 170°C et 220°C.

8. Articles façonnés comprenant au moins un matériau obtenus à partir d'une composition selon la revendication 1.

9. Articles façonnés selon la revendication 8, se présentant sous forme de plaques d'épaisseur comprise entre 1 et 8 mm.

10. Articles façonnés transparents obtenus à partir d'une composition selon la revendication 5.

11. Articles façonnés selon la revendication 8, se présentant sous forme d'un matériau multicouche

comprenant une plaque de polyméthacrylate de méthyle standard.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 2093

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A, D	US-A-3 843 753 (F. OWENS) * Revendications 1-2 *	1	C 08 L 33/12 // (C 08 L 33/12
A	BE-A- 676 505 (AMERICAN CYANAMID) * Revendications *	1	C 08 L 33:08 C 08 L 27:16)
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 08 L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23-11-1988	Examineur HOFFMANN K.W.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			